

⑯

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 3:

05 D 5/04

H 5/00

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentum

DE 30 16 766 A 1

⑯

## Offenlegungsschrift

30 16 766

⑯

Aktenzeichen:

P 30 16 766.9

⑯

Anmeldetag:

30. 4. 80

⑯

Offenlegungstag:

13. 11. 80

⑯

Übereinstimmungspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

2. 5. 79 Japan P 54300-79

⑯

Bezeichnung:

Aufzeichnungsmaterialien für die Tintenstrahlaufzeichnung

⑯

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara, Kanagawa (Japan)

⑯

Vertreter:

Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Glaeser, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

⑯

Erfinder:

Maekawa, Masakazu; Nakamura, Sukenori; Fujinomiya, Shizuoka; Sugiyama, Masatoshi; Odawara, Hideo; Tokio (Japan)

DE 30 16 766 A 1

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsblatt für die Tintenstrahlaufzeichnung (Ink-Jet Recording Sheet), enthaltend eine Schicht aus einem wasserlöslichen Polymerüberzug auf einem Träger mit einer Wasserabsorptionsfähigkeit von nicht mehr als  $30 \text{ g/m}^2$ , bestimmt durch Kontaktierung mit Wasser während eines bestimmten Zeitraumes gemäß JIS P-8140.
2. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische Zeitraum beim Testverfahren gemäß JIS P8140 den Wert von 120 Sekunden besitzt.
3. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserabsorptionsfähigkeit des Trägers nicht mehr als  $20 \text{ g/m}^2$  beträgt.
4. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymere eine Viskosität von 5 bis 5000 cps, bestimmt als 5%ige wässrige Lösung, besitzt.
5. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymere eine Viskosität von 10 bis 100 cps, bestimmt als 5%ige wässrige Lösung, besitzt.
6. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymere aus Süßkartoffelstärke, Kartoffelstärke, Maisstärke, Konnyaku-glucomannan, Extrakt von Funori agar, Natriumalginat, Extrakt von Hibiscus manihot, Traganthgummi, Gummiarabicum,

030046/0830

Johannisbrotbohnengummi, Guargummi, Pectin, Carrageenan, Leim, Gelatine, Casein, Sojabohnenprotein, odixierter Stärke, Dextrin, Stärkephosphat, carboxymethylierter Stärke, hydroxyäthylierter Stärke, cyanäthylierter Stärke, mit Acrylsäure gepfropfter Stärke, kationischer Stärke, Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Cellulosesulfat, Cyanoäthylcellulose, Polyvinylalkohol, carboxyliertem Polyvinylalkohol, Polyvinylmethylether, Natriumpolyacrylat, teilweise verseiften Produkten von Polyacrylatestern, Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Natriumpolystyrolsulfonat, Natriumpolyvinylsulfonat, Natriumpoly-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, dem Hydrochlorid von Polydimethylaminoäthylmethacrylat, Polymethacryloxyäthylidimethyl- $\beta$ -hydroxyäthylammoniumchlorid, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyäthylenimin, Polyamid-Polymain, quaternären Ammoniumsalzpolymeren vom Ionentyp, Polyacrylamid, Polyäthylenoxid und Polyvinylpyrrolidon besteht.

7. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus Papier, Tuch, Kunststofffolien, Metallbögen, Holzbrettern und Glasscheiben besteht.

8. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug aus dem wasserlöslichen Polymeren in einer Trockengewichtsmenge von 0,5 bis 10 g je  $m^2$  des Trägers vorliegt.

030046 / 0830

9. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug des wasserlöslichen Polymeren in einer Trockengewichtsmenge von 2 bis 5 g je  $\text{m}^2$  des Trägers vorliegt.

10. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus dem Überzug des wasserlöslichen Polymeren weiterhin ein Pigment enthält.

11. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment aus Ton, Talk, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Zinkoxid, Titanweiss, synthetischen Silicaten, Kieselsäure, Diatomeenerde, feingepulvertem Polyäthylen, feingepulvertem Polystyrol oder feingepulvertem Harnstoffharz besteht.

12. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment in einer Menge von 0 bis 10 Gew. teilen je Teil des wasserlöslichen Polymeren vorliegt.

13. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin eine Schicht aus einem Pigment mit niedriger Wasserabsorptionsfähigkeit zwischen dem Träger und der Schicht aus dem Überzug des wasserlöslichen Polymeren enthält.

④

14. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymere aus Gelatine besteht.

15. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymere aus Polyvinylpyrrolidon besteht.

030046/0830

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE  
Zugelassen beim Europäischen Patentamt

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND  
DR. M. KOHLER  
DIPLO-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
DIPLO-ING. J. GLAESER

DIPLO-ING. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

3016766

4.  
TELEFON: 089-555476/7  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

30. April 1980

W. 43684/80 - Ko/Ne

Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minami Ashigara-Shi, Kanagawa (Japan)

Aufzeichnungsmaterialien für die Tintenstrahlaufzeichnung

Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien für Tintenstrahlaufzeichnung (Ink-Jet Recording), insbesondere Blätter für Tintenstrahlschreiber aus einem Träger mit niedriger Wasserabsorptionsfähigkeit, welcher darauf eine Schicht aus einem wasserlöslichen Polymeren als Tintenstrahlschreibschicht besitzt. Das erhaltene Aufzeichnungsblatt kann zur Ausbildung eines Mehrfarbenbildes von hoher Dichte, Auflösung und guter Farbwiedergabe verwendet werden.

Auf Grund seiner Geräuschlosigkeit, rascher Aufzeichnungseignung und Eignung für Papier von normaler

030046/0830

Qualität wurde die Tintenstrahlauzeichnung zunehmend populärer und besitzt als eines der Anwendungsgebiete die Anwendung als Enddruckapparat (terminal printer). Die mehrfarbige Aufzeichnung wird bei diesen Verfahren leicht unter Anwendung einer Mehrzahl von Tintendüsen erreicht. Verschiedene Verfahren zur mehrfarbigen Aufzeichnung unter Anwendung von Tintenstrahlschreibsystemen wurden untersucht. Bei der einfarbigen Aufzeichnung, wie bei einem Enddruckapparat kann jeder Punkt auf dem Aufzeichnungspapier lediglich einem Aufzeichnungsarbeitsgang unterworfen werden; deshalb ist eine zufriedenstellende Tintenstrahlschreibaufzeichnung mit feinem Papier, gewalzten Papieren für Zahlungsblätter oder Arten von Papieren mit geringfügig gröserer Tintenabsorptionsfähigkeit als die bisher erwähnten, jedoch wird bei der Mehrfarbentintenstrahlauzeichnung die Tinte von zwei oder mehr Düsen ausgespritzt und bei zwei oder mehr Tintenpunkten, die sich häufig an einer Stelle auf dem Aufzeichnungspapier stossen, wird mehr Tinte je Einheitsfläche verwendet, als bei der einfarbigen Aufzeichnung. Wenn eine mehrfarbige Tintenstrahlauzeichnung auf geleimtem Papier, wie feinem Papier oder pigmentüberzogenem Papier, ausgeführt wird, beispielsweise Kunstpapier oder überzogenem Papier, kann eine unzureichende Benetzung mit der Tinte und eine niedrige Tintenabsorptionsfähigkeit Probleme verursachen, wie ein Abfliessen der Tinte von dem Auftreffpunkt, Vermischung unterschiedlicher Farben der Tinte, so dass eine unerwünschte Farbe erzielt wird, Aofliegen der Tinte unter Verursachung eines Hintergrundsverschmierung des Papierees, und Abhebung von Papier bei Reiben des aufgezeichneten Bildes. Aus diesen Gründen erwiesen sich Papiere mit niedriger Tintenabsorptionsfähigkeit, wie Feinpapier, Kunst-

030046/0830

- 3/6.

papier und andere überzogene Papiere, als ungeeignet für die technische mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung.

Zur Überwindung der vorstehend aufgeführten Probleme kann für die mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung ein Aufzeichnungspapier von hoher Tintenabsorptionsfähigkeit verwendet werden. Ein Papier, wie Filterpapier, das von niedriger Dichte ohne Anwendung von Leimungsmitteln gefertigt ist, benetzt sich gut mit Tinte und hat Zwischenräume in der Papierschicht, so dass ein ausreichendes Ausmass der Tintenabsorptionsfähigkeit erzielt wird, um eine mehrfarbige Tintenstrahlwiedergabe zu erreichen. Jedoch treten auch Probleme mit diesem Papier auf. Ein Tintenpunkt breitet sich auf einem derartigen Papier aus und dringt gleichzeitig tief in das Papier ein. Die übermässige Ausbreitung der Tinte ergibt eine niedrige Auflösung und die tiefe Eindringung der Tinte macht das aufgezeichnete Bild weisslich, da durch die Zwischenräume in der oberen Schicht des Papiers eine Lichtstreuung verursacht wird. Falls eine vierfarbige Aufzeichnung (Blau, Purpur, Gelb und Rosa) auf einem Papier mit einer derartig hohen Tintenabsorptionsfähigkeit bewirkt wird, ist die Tiefe des Eindringens des ersten Tintentropfens in das Papier ausreichend, um dessen Sichtbarkeit von oben zu verringern, so dass sich eine schlechte Farbwiedergabe ergibt. Wenn deshalb ein Papier von hoher Tintenabsorptionsfähigkeit bei der mehrfarbigen Tintenstrahlaufzeichnung verwendet wird, ergibt sich kein Überfliessen, Vermischen oder Fliegen der Druckfarbe, jedoch hat das erhaltene Bild eine niedrige Dichte, niedrige Auflösung und schlechte Farbwiedergabe. Diese Fehler werden besonders beträchtlich, wenn eine Halbtонwiedergabe bei der mehrfarbigen Tintenstrahlaufzeichnung gewünscht wird.

030046/0830

Durch die in den japanischen Patent-Anmeldungen 73012/77, 74340/77 und 49 113/78 beschriebenen Verfahren bemüht man sich, die Ausbreitung und Eindringung der Tinte in das Aufzeichnungspapier auf einem Minimum zu halten, während die Verringerung der Tintenabsorptionsfähigkeit auf einem Minimum gehalten wird. Jedoch ist die Beibehaltung der Tintenabsorptionsfähigkeit grundsätzlich unvereinbar mit einer verringerten Tintenausbreitung und -eindringung und die Tintenabsorptionsfähigkeit innerhalb eines ausreichenden Bereiches, um eine mehrfarbige Tintenstrahlauflaufzeichnung zu erlauben, ist unvermeidlich von der unerwünschten Ausbreitung und Eindringung der Tinte begleitet. Da anders ausgedrückt, die in diesen Literaturstellen enthaltenen Tintenstrahlauflaufzeichnungspapiere die Absorption der Tinte in dem Papier vorschreiben, sind sie nicht fähig, ein scharfes Bild von hoher Dichte, hoher Auflösung und guter Farbwiedergabe zu ergeben. Insbesondere sind derartige Papiere ungeeignet zur Anwendung bei einer mehrfarbigen Tintenstrahlauflaufzeichnung, wobei eine Halbtonewiedergabe gefordert wird. Zusammenfassend sind zur Herstellung eines Bildes von hoher Dichte, hoher Auflösung und guter Farbwiedergabe bei der mehrfarbigen Tintenstrahlauflaufzeichnung Aufzeichnungspapiere erforderlich, die die folgenden scheinbar unvereinbaren Erfordernisse erfüllen:

- (a) Die Tinte darf nicht übermäßig auf dem Papier ausgetragen werden,
- (b) soviel Tinte wie möglich muss auf der Oberfläche des Papiers ohne Eindringen verbleiben und
- (c) es darf kein Überfliessen, Vermischen oder Fliegen der Tinte erfolgen.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in Blättern für die Tintenstrahlauflaufzeichnung, die frei von Überfliessen,

030046/0830

Vermischen und Fliegen der Tinte sind und die ein Bild von hoher Dichte und Auflösung liefern.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in Blättern für die Tintenstrahlaufzeichnung, die für eine mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung geeignet sind und die frei von Überfliessen, Vermischen und Fliegen der Tinte sind und die ein Bild von hoher Dichte und Auflösung ergeben. Eine spezielle Aufgabe der Erfindung besteht in Blättern für die Tintenstrahlaufzeichnung, die für eine mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung geeignet sind, bei der eine getreue Halbtonwiedergabe gefordert wird.

Im Rahmen der Erfindung wurde nun gefunden, dass durch Aufbringung eines Überzuges aus einem wasserlöslichen Polymeren auf einem Träger von niedriger Wasserabsorptionsfähigkeit Blätter für die Tintenstrahlaufzeichnung mit einer einheitlichen Schicht des Überzuges aus einem wasserlöslichen Polymeren erhalten werden, welches nicht in den Träger eindringt. Trotz der Tatsache, dass die erhaltenen Blätter nicht den bisher als notwendig für die Tintenstrahlaufzeichnung betrachteten Grad der Tintenabsorptionsfähigkeit besitzen, wurde gefunden, dass die Aufzeichnungsblätter zur Ausbildung eines Tintenstrahlschreibbildes von guter Qualität fähig sind, ohne dass die unerwünschte Überströmung, Vermischung oder Flug der Tinte verursacht wird.

Spezifisch ergibt sich gemäss der Errindung ein Tintenstrahlaufzeichnungs- oder -schreibblatt, welches eine Schicht aus einem wasserlöslichen Polymeren als Über-

030046/0830

GZTGEGE88

- 6 - 9.

zug aufweist, welche auf einem Träger mit einer Wasserabsorptionsfähigkeit gemäss JIS P8140 von nicht mehr als 30 g/m<sup>2</sup> angebracht ist. Diese Vorschrift JIS P8140-1976 beschreibt ein Testverfahren für die Wasserabsorptionsfähigkeit von Papieren und Kartons (Cobb-Test).

Das charakteristische Merkmal des Tintenstrahlschreibblattes gemäss der Erfindung besteht darin, dass die Schicht aus dem wasserlöslichen Polymeren in dem Blatt in dem Wasser der wässrigen Tinte sich auflöst oder quillt, so dass die Viskosität der Tinte erhöht wird, wodurch ein Bild von hoher Dichte, hoher Auflösung und guter Farbwiedergabe ausgebildet wird, ohne dass eine Tintenüberströmung, -vermischung oder ein Tintenfliegen erfolgt.

Wenn ein Strahl aus wässriger Tinte auf das Tintenstrahlschreibblatt gemäss der Erfindung mit der Schicht aus dem wasserlöslichen Polymerüberzug aufgetragen wird, löst sich das Polymere in der Tinte oder quillt darin, so dass deren Viskosität erhöht wird, wodurch das Überströmen, Fliegen oder Vermischen mit einer Tinte von unterschiedlicher Farbe verhindert wird. Falls eine erhebliche Zentrifugalkraft auf die Tinte ausgeübt wird, indem beispielsweise der Strahl der wässrigen Tinte auf ein um eine rotierende Rastertrumme gewundenes Aufzeichnungsblatt gerichtet wird, ist die Erhöhung der Viskosität der Tinte besonders wirksam, um ein Überfliessen, Fliegen oder Vermischen der Tinte mit einer Tinte von unterschiedlicher Farbe zu verhindern. Diese Erhöhung der Viskosität ist auch wirksam zur Verhinderung einer übermässigen Ausbreitung und Eindringung der Tinte. Auf Grund dieser Eigen-

030046/0830

ORIGINAL INSPECTED

- 7 - 10.

schaften sowie der niedrigen Wasserabsorptionsfähigkeit des Trägers liefert das Tintenstrahlschreibblatt gemäss der Erfindung ein mehrfarbiges Bild von guter Qualität mit hoher Dichte, hoher Auflösung und guter Farbwiedergabe.

Zum Zweck der Verhinderung der Tintenüberströmung hat das wasserlösliche Polymere günstigerweise eine hohe Viskosität, jedoch wird andererseits durch eine übermässig hohe Viskosität die Aufbringung des Überzuges aus dem Polymeren schwierig. Vorzugsweise hat deshalb das Polymere eine Viskosität von 5 bis 5000 cps, stärker bevorzugt von 10 bis 100 cps, bestimmt als 5%ige wässrige Lösung in Wasser von 20° C.

Erläuternde Beispiele für wasserlösliche Polymere zur Anwendung in den Tintenstrahlschreibblättern gemäss der Erfindung umfassen Stärken einschliesslich Stärkerivate, Proteine, Cellulosederivate, Vinylpolymere und dgl. Spezifische Beispiele für wasserlösliche Polymere umfassen Süßkartoffelstärke, Kartoffelstärke, Maisstärke, Konryaku-Glucomannan, Extrakt aus Funori-Agar, Natriumalginat, Extrakt von Hibiscus manihot, Traganthgummi, Gummi arabicum, Johannisbrotgummi, Guar-gummi, Pectin, Carrageenan, Leim, Gelatine, Casein, Sojabohnenprotein, oxidierte Stärke, Dextrin, Stärkephosphat, carboxymethylierte Stärke, hydroxyäthylierte Stärke, cyanäthylierte Stärke, mit Acrylsäure gepfropfte Stärke, kationische Stärke, Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Cellulosesulfat, Cyanoäthyl-cellulose, Polyvinylalkohol, carboxylierter Polyvinyl-alkohol, Polyvinylmethyläther, Natriumpolyacrylat, teilweise verseifte Produkte von Polyacrylatester, Methyl-

030046 / 0830

ORIGINAL INSPECTED

- 8 - 11.

vinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Natriumpolystyrolsulfonat, Natriumpolyvinylsulfonat, Natriumpoly-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat, Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, das Hydrochlorid von Polydimethylaminooäthylmethacrylat, Polymethacryloyloxyäthyldimethyl- $\beta$ -hydroxyäthylammoniumchlorid, Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, Polyäthylenimin, Polyamid-Polyamine, quaternäre Polymere Ammoniumsalze vom Ionentyp, Polyacrylamid, Polyäthylenoxid und Polyvinylpyrrolidon. Gelatine, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Natriumpolystyrolsulfonat werden besonders bevorzugt. Ein Polymeres, welches zur raschen Auflösung und Quellung in Wasser fähig ist, wird üblicherweise am stärksten bevorzugt.

Der Überzug aus dem wasserlöslichen Polymeren wird zu einem Trockengewicht aufgetragen, welches bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 g, stärker bevorzugt von 2 bis 5 g, je  $m^2$  für eine Oberfläche des Trägers liegt. Falls die Viskosität des Polymeren niedrig ist, wird eine grösse Menge benötigt, während eine kleinere Menge ausreichend ist, falls die Viskosität hoch ist. Falls das wasserlösliche Polymer in zu geringer Menge vorliegt, ist es nicht möglich, eine zufriedenstellende Erhöhung der Viskosität der wässrigen Tinte zu erzielen und infolgedessen strömt der Überschuss der Tinte über, fliegt oder wird mit einer unterschiedlichen Farbe der Tinte vermischt und es wird ein Bild von niedriger Dichte ausgebildet. Üblicherweise beträgt die obere Grenze der Menge des aufgezogenen wasserlöslichen Polymeren  $10\text{ g}/m^2$ .

030046/0830

Falls das wasserlösliche Polymere in einer zu grossen Menge aufgebracht wird, werden Überzugs- und Trocknungs-geschwindigkeiten kaum erhöht.

Allgemein wird es bevorzugt, dass das wasserlösliche Polymere in Kombination mit einem Pigment verwendet wird, um eine Tintenstrahlschreibschicht zu erhalten, welche die Tinte absorbiert, nicht übermäßig klebrig ist und welche weisslich ist. Erläuternde Beispiele für in Kombination mit dem wasserlöslichen Polymeren zu verwendende Pigmente sind Ton, Talk, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Zinkoxid, Titanweiss, synthetische Silicate, Kieselsäure, Diatomeenerde, fein-gepulvertes Polyäthylen, fein-gepulvertes Polystyrol und fein-gepulvertes Harnstoffharz. Das Pigment wird vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 10 Gew. teilen je Gewichtsteil des wasserlöslichen Polymeren eingesetzt.

Die wasserlösliche Polymerschicht wird allgemein aus der Lösung aufgezogen. Die Lösung kann einen Latex, wie SBR, zur Erzielung einer erhöhten Bindfestigkeit an dem Träger, ein Benetzungsmittel und Wasserabsorbier-mittel, wie ein oberflächenaktives Mittel, Glycerin, Polyäthylenglykol, Pyrrolidone, wie 2-Pyrrolidon oder wasserabsorbierende Gele, wie ein Polyacrylamidgel oder Stärkegel, einen Farbstoff oder ein Pigment für die Tönung, wie die Bläuing, einen fluoreszierenden Farbstoff, einen UV-Absorber zur Verbesserung der Lichthechtheit der Tinte, ein Pigmentdispergiermittel, ein Entschäumungs-mittel, ein Gleitmittel, wie Calciumstearat, ein Mittel zur Schimmelfestmachung und in bestimmten Fällen ein Mittel für die Wasserbeständigkeit des wasserlöslichen Polymeren, wie ein Melaminharz, enthalten.

030046 / 0830

Wie vorstehend abgehandelt, wird beim Schreibblatt gemäss der Erfindung ein Träger mit niedriger Wasserabsorptionsfähigkeit verwendet. Das heisst, um die Oberfläche des Trägers mit einem einheitlichen Überzug eines wasserlöslichen Polymeren, welches nicht in den Träger eindringt, auszustatten, ist eine niedrige Wasserabsorptionsfähigkeit erforderlich. Falls der Träger keine niedrige Wasserabsorptionsfähigkeit besitzt, dringt das wasserlösliche Polymere in den Träger ein und bildet keine Schicht an der Oberfläche. Falls ein derartiges Pigment bei der Tintenstrahlauzeichnung verwendet wird, dringt ein Tintentropfen in das Papier ein und das erhaltene Bild hat eine niedrige Dichte, niedrige Auflösung und schlechte Farbwiedergabe. Erläuternde Materialien für den Träger von niedriger Wasserabsorptionsfähigkeit umfassen Papiere, Tücher, Kunststofffolien, Metallbögen, Holzbretter und Glasscheiben. Für die Erfindung wird es bevorzugt, dass die Wasserabsorptionsfähigkeit des Trägers, gemessen gemäss JIS P8140, wobei das Teststück in Kontakt mit Wasser während 120 Sekunden gehalten wird, nicht mehr als  $30 \text{ g/m}^2$  beträgt. Besonders bevorzugte Träger haben eine Wasserabsorptionsfähigkeit von nicht mehr als  $20 \text{ g/m}^2$ . In dieser Vorschrift JIS P8140-1976 ist ein Verfahren zum Test der Wasserabsorptionsfähigkeit definiert, wenn eine einseitige Oberfläche aus Papier oder Karton ohne Absorptionseigenschaft mit Wasser während eines bestimmten Zeitraumes kontaktiert wird. Die Kontaktzeit beträgt üblicherweise etwa 120 Sekunden. Jedoch variiert die Kontaktzeit im Bereich von etwa 60 Sekunden bis 300 Sekunden gemäss dem Zweck des Testes und der Art des verwendeten Papiers. Ferner wird die Wasserabsorptionsfähigkeit durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$A = 100 W,$$

030046/0830

- 11 -  
14.

worin A: die Wasserabsorptionsfähigkeit ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) und  
W: die Erhöhung der Masse des eingesetzten Test-  
stückes (g)  
angeben.

Falls ein poröses Material, wie Papier oder Tuch, als Träger verwendet wird, ist es notwendig, die Wasserabsorptionsfähigkeit des Trägers zu verringern, indem er mit einem Wasserabweisungsmittel behandelt wird.

Das in den Trägern gemäss der Erfahrung verwendete Papier wird hauptsächlich aus Holzpapierbrei hergestellt, der mit synthetischen Fasern, synthetischem Papierbrei oder anorganischen Fasern vermischt sein kann. Das Papier kann einverleibt ein Leimungsmittel, wie Naturharz, ein Alkylketendimeres oder Alkenylbernsteinsäure, einen Füllstoff, wie einen Ton, Talk oder Calciumcarbonat, ein Modifizierungsmittel für die Papierfestigkeit, wie ein Polyacrylamid oder Stärke, ein Fixierungsmittel, wie Aluminiumsulfat oder ein kationisches Polymere, ein Modifizierungsmittel für die Nassfestigkeit, wie ein Melaminharz oder ein Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharz, einen Farbstoff und ein fluoreszierendes Aufhellungsmittel einverleibt enthalten.

Falls Papier als Träger verwendet wird, ist es notwendig, dass das Papier ein Leimungsmittel enthält oder damit überzogen ist, so dass es eine Wasserabsorptionsfähigkeit von weniger als  $30 \text{ g}/\text{m}^2$  besitzt. Dies ist wiederum notwendig, um die Oberfläche des Trägers mit einem einheitlichen Überzug eines wasserlöslichen Polymeren, welches nicht in den Träger eindringt, auszustatten. Falls

030046/0830

ein Überzug aus einem wasserlöslichen Polymeren auf einem Träger aus einem ungeleimten oder niedrig-geleimten Papier mit einer Wasserabsorptionsfähigkeit von mehr als  $30 \text{ g/m}^2$ , wie in den japanischen Patent-Anmeldungen 53012/77, 74340/77 und 49 113/78 beschrieben, aufgebracht wird, dringt das wasserlösliche Polymere in das Papier ein und bildet keine Schicht auf der Oberfläche des Papiers. Eine Papierbahn kann durch eine Leimungs presse zum Überziehen mit einem wasserlöslichen Polymeren, wie Stärke oder Polyvinylalkohol oder einem Leimungsmittel, wie dem Natriumsalz eines Alkylesters eines Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren geführt werden.

Gewünschtenfalls kann ein Überzug aus einem Pigment mit niedriger Wasserabsorptionsfähigkeit und hoher Opazität und hohem Weissgrad unterhalb der Schicht aus dem wasserlöslichen Polymeren als Grundierschicht angebracht sein. Auf Grund der Grundierschicht kann ein Tintenstrahl-schreibbild von hoher Dichte und besserem Kontrast erhalten werden. Spezifische Beispiele für als Grundierschicht verwendbare Pigmente umfassen Titanweiss, Kaolin, Calciumcarbonat und dgl. In diesem Fall kann das Ammoniumsalz eines Halb-Isopropylesters eines Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren, ein Ammoniumsalz eines Butylacrylat-Acrysäure-Copolymeren und dgl. als Binder verwendet werden.

Der Überzug aus dem wasserlöslichen Polymeren kann durch eine üblicherweise zum Überziehen von Papier eingesetzte Maschine aufgebracht werden, wie ein Luftmesserüberzugsgerät, Blattüberzugsgerät, Bügelüberzugsgerät, Gravürüberzugsgerät oder Gardinenüberzugsgerät. Jedoch sind Maschinen, wie Leimungspressen und Walzenüberzugs-

030046/0830.

geräte, die zur Ausbildung eines einheitlichen Überzuges auf dem Träger nicht fähig sind, zur Herstellung der Schreibblätter gemäss der Erfindung nicht geeignet. Nachdem die Überzugslösung mit dem Gehalt des wasserlöslichen Polymeren aufgetragen und getrocknet wurde, ist es günstig, dass die Überzugsüberfläche unter Anwendung einer Maschinenkalandrierung, einer Glanzkalandrierung oder einer Superkalandrierung glatt gemacht wird.

Eine wässrige Tinte wird allgemein bei der Tintenstrahlaufzeichnung verwendet und die Tintenstrahlschreibblätter gemäss der Erfindung werden in Kombination mit einer wässrigen Tinte eingesetzt. Die wässrige, in der Tintenstrahlaufzeichnung auf den erfindungsgemässen Blättern verwendete Tinte kann einen wasserlöslichen Farbstoff, Benetzungsmittel, Löslichmacher für den Farbstoff, Mittel zur Verhinderung des Schimmels, Wasser oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel und dgl., enthalten, wie z. B. in den japanischen Patentanmeldungen 12105/72, 89534/74, 97620/74, 143601/75, 102407/75, 129310/76, 137506/76, 137505/76, 115106/76, 139408/76, 12008/77, 12009/77, 12010/77, 71406/77, 77706/78, 119107/78, 119108/78, 14643/77, 14644/77 und 20882/78 beschrieben ist.

Gemäss der Erfindung wird somit ein Tintenstrahlschreibblatt vorgeschlagen, welches eine Schicht aus einem Überzug eines wasserlöslichen Polymeren auf einem Träger mit einer Wasserabsorptionsfähigkeit von nicht mehr als  $30 \text{ g/m}^2$ , bestimmt gemäss JIS P8140, aufweist.

Das Tintenstrahlschreibblatt gemäss der Erfindung hat die folgenden Vorteile: (a) es tritt kein Überfliessen,

030046/0830

Vermischen oder Fliegen der Tinte auf, (b) es wird eine hohe Bilddichte erhalten, (c) die minimale Ausbreitung der Tintenpunkte ergibt eine hohe Auflösung und (d) es wird eine gute Farbwiedergabe bei der mehrfarbigen Tintenstrahlaufzeichnung erhalten.

Die Erfindung wird nachfolgend im einzelnen anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, ohne dass die Erfindung hierauf begrenzt ist.

#### Beispiel 1

100 Teile LBKP wurden zu einem Mahlungsgrad (C.S.F.) von 430 ccm geholländert und mit 5 Teilen Talk, 1 Teil Kolophonium und 2 Teilen Aluminiumsulfat vermischt. Das Gemisch wurde auf eine Fourdrinier-Maschine zur Bildung einer Bahn des Rohpapiers mit einem Grundgewicht von  $100 \text{ g/m}^2$  aufgegeben. Eine Leimungs presse wurde zum Überziehen der Bahn mit dem Natriumsalz des Isopropylesters eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren zu einem Trockengewicht von  $1 \text{ g/m}^2$  verwendet. Das Rohpapier hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von  $19,5 \text{ g/m}^2$ , bestimmt gemäss JIS P8140. Eine Überzugslösung (Feststoffgehalt 25 %) aus 100 Teilen Gelatine und 200 Teilen Talk wurde auf eine Seite des Rohpapiers mit einem Luftpammerüberzugsgerät zu einem Trockengewicht von  $10 \text{ g/m}^2$  aufgezogen. Nach der Trocknung wurde das Rohpapier superkalandriert.

#### Beispiel 2

Eine 5%ige wässrige Lösung von Polyvinylpyrrolidon (Viskosität 50 cps bei  $20^\circ \text{ C}$ ) wurde auf eine Oberfläche

030046/0830

3016766

- 15 - 18.

des Rohpapiers nach Beispiel 1 mit einem Luftmesser-überzugsgerät zu einem Trockengewicht von  $2 \text{ g/m}^2$  aufgezogen. Nach der Trocknung wurde das Rohpapier maschinenkalandriert.

### Beispiel 3

Eine Überzugslösung (Feststoffgehalt 20 %) aus 100 Teilen des Natriumsalzes eines Alkylesters eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und 100 Teilen Titanweiss wurde auf eine Seite des Rohpapiers von Beispiel 1 mit einem Blattüberzugsgerät zu einem Trockengewicht von  $2 \text{ g/m}^2$  aufgezogen. Nach der Trocknung hatte das überzogene Papier oder der Träger eine Wasserabsorptionsfähigkeit von  $15 \text{ g/m}^2$ , bestimmt gemäss JIS P8140. Eine wässrige 2,5%ige Lösung von Polyäthylenoxid (Viskosität 260 cps bei  $20^\circ \text{C}$ ) wurde auf eine Oberfläche des Trägers mit einem Luftmesserüberzugsgerät zu einem Trockengewicht von  $1 \text{ g/m}^2$  aufgezogen. Nach der Trocknung wurde das erhaltene Blatt superkalandriert.

### Beispiel 4

Eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von 5 % Hydroxyäthylcellulose und 0,5 % Polyäthylenimin (Viskosität 120 cps bei  $20^\circ \text{C}$ ) wurde auf eine Oberfläche des Rohpapiers von Beispiel 1 mit einem Luftmesserüberzugsgerät zu einem Trockengewicht von  $3 \text{ g/m}^2$  aufgezogen. Nach der Trocknung wurde das Rohpapier maschinenkalandriert.

ORIGINAL INSPECTED

030046/0830

~~- 16 - 19.~~Beispiel 5

Eine 5%ige wässrige Lösung von Natriumpolystyrol-sulfonat (Viskosität 170 cps bei 20° C) wurde auf eine Oberfläche des Rohpapiers nach Beispiel 1 mit einem Luftpfeilüberzugsgerät zu einer Trockenstärke von 2 g/m<sup>2</sup> aufgezogen. Nach der Trocknung wurde das Rohpapier maschinenkalandriert.

Vergleichsbeispiel 1

100 Teile LBKP wurden zu einem Mahlungsgrad (C.S.F.) von 430 ccm geholländert und mit 0,2 Teilen eines Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharzes vermischt. Das Gemisch wurde auf einer Fourdrinier-Maschine zur Lieferung einer Bahn des Rohpapiers mit einem Grundgewicht von 100 g/m<sup>2</sup> gegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Eine Leimungspresso wurde zum Überziehen beider Seiten des Rohpapiers von Vergleichsbeispiel 1 mit einer 10%igen wässrigen Polyvinylpyrrolidonlösung zu einem Trockengewicht von 4 g/m<sup>2</sup> verwendet.

Vergleichsbeispiel 3

100 Teile LBKP wurden zu einem Mahlungsgrad (C.S.F.) von 430 ccm geholländert und mit 1 Teil Kolophonium und 2 Teilen Aluminiumsulfat vermischt. Das Gemisch wurde auf einer Fourdrinier-Maschine zur Bildung einer Bahn des Rohpapiers mit einem Grundgewicht von 100 g/m<sup>2</sup> gegeben.

030046/0830

- 17 - 20 3016766

Untersuchung

Die Mehrfarben-Tintenstrahlaufzeichnung wurde mit jedem der Schreibblätter der Beispiele 1 bis 5 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 mit vier Arten einer wässrigen Tinte (blaue Tinte, purpurfarbene Tinte, gelbe Tinte und rosa Tinte), die aufeinanderfolgend aus vier Tintenstrahldüsen mit einem Durchmesser von 50 µm eines Düsenstrahldruckgerätes flossen, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I enthalten. Die Schreibblätter der Beispiele 1 bis 5 gemäss der Erfindung lieferten ein Bild von hoher Dichte ohne Verursachung einer Tintenüberströmung. Hingegen zeigten die Blätter der Vergleichsbeispiele, welche nach den üblichen Verfahren hergestellt wurden, eine Tintenüberströmung und versagten bei der Herstellung von Bildern hoher Dichte.

030046/0830

Tabelle I

	Tintenüberströmung *1	Dichte *2	Durchmesser der Tintenflecken *3 ( $\mu\text{m}$ )	Bildqualität
Beisp. 1	sehr gut	1,45	150	sehr gut
Beisp. 2	sehr gut	1,37	170	sehr gut
Beisp. 3	sehr gut	1,41	170	sehr gut
Beisp. 4	sehr gut	1,46	140	sehr gut
Beisp. 5	sehr gut	1,40	170	sehr gut
Vergl.-				
Beisp. 1	sehr gut	0,88	220-260	schlecht
Vergl.-				
Beisp. 2	sehr gut	0,95	220	gut
Vergl.-				
Beisp. 3	schlecht	1,13	120	schlecht

\*1: Überströmung der Tinte von der Stelle der Vermischung der vier Farben. "Sehr gut" bezeichnet keine Überströmung. "Schlecht" bezeichnet keine Bildausbildung auf Grund von Tintenüberströmung.

\*2: Dichte im festen Bereich der blauen Tinte

\*3: Durchmesser eines Punktes der blauen Tinte.

Beispiel 6

Auf eine Oberfläche eines koronabehandelten Polyester-filmes von  $100 \mu\text{m}$  Stärke wurde eine Überzugslösung (Feststoffgehalt von 20 %) aus 75 Teilen Gelatine, 25 Teilen Polyvinylpyrrolidon und 100 Teilen Kieselsäurescl mit einem Luftmesserüberzugsgerät zu einem Trockengewicht von  $5 \text{ g/m}^2$  aufgezogen. Die mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnung wurde mit dem erhaltenen Film in der gleichen Weise wie

030046/0830

3016766

- 19 -  
22

bei der Untersuchung der vorstehenden Beispiele durchgeführt.  
Es trat keine Druckfarbenüberströmung auf und der Film  
lieferte ein scharfes Bild von hoher Dichte, ganz gleich  
ob er im reflektierten Licht oder im durchgelassenen Licht  
untersucht wurde.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand spezifischer  
Ausführungsformen beschrieben, ohne dass sie hierauf be-  
grenzt ist.

030046/0830

ORIGINAL UNEDITED

This Page Blank (uspto)